

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3345253 C2

⑤① Int. Cl. 4:  
C21D 1/60  
C 21 D 1/63

②① Aktenzeichen: P 33 45 253.9-24  
②② Anmeldetag: 14. 12. 83  
④③ Offenlegungstag: 12. 7. 84  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 10. 12. 87

DE 3345253 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
16.12.82 FR 8221495

⑦③ Patentinhaber:  
PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris, FR

⑦④ Vertreter:  
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;  
Schmitt-Fumian, W., Privatdozent, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Moreaux, François, Nancy, FR; Naud, Jean-Michel,  
Mont Saint Martin, FR; Beck, Gérard, Heillecourt, FR

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
US 39 02 929  
RÖMPPS Chemie-Lexikon, Franckh  
sche Verlags- handlung, Stuttgart, S.2780;  
RUHFUS, »Wärmebehandlung der  
Eisenwerkstoffe«, Verlag STAHLISEN m.b.H. 1958,  
S.141;

BEST AVAILABLE COPY

⑤④ Verfahren zum Abschrecken von Eisenlegierungen in wässrigem Medium

DE 3345253 C2

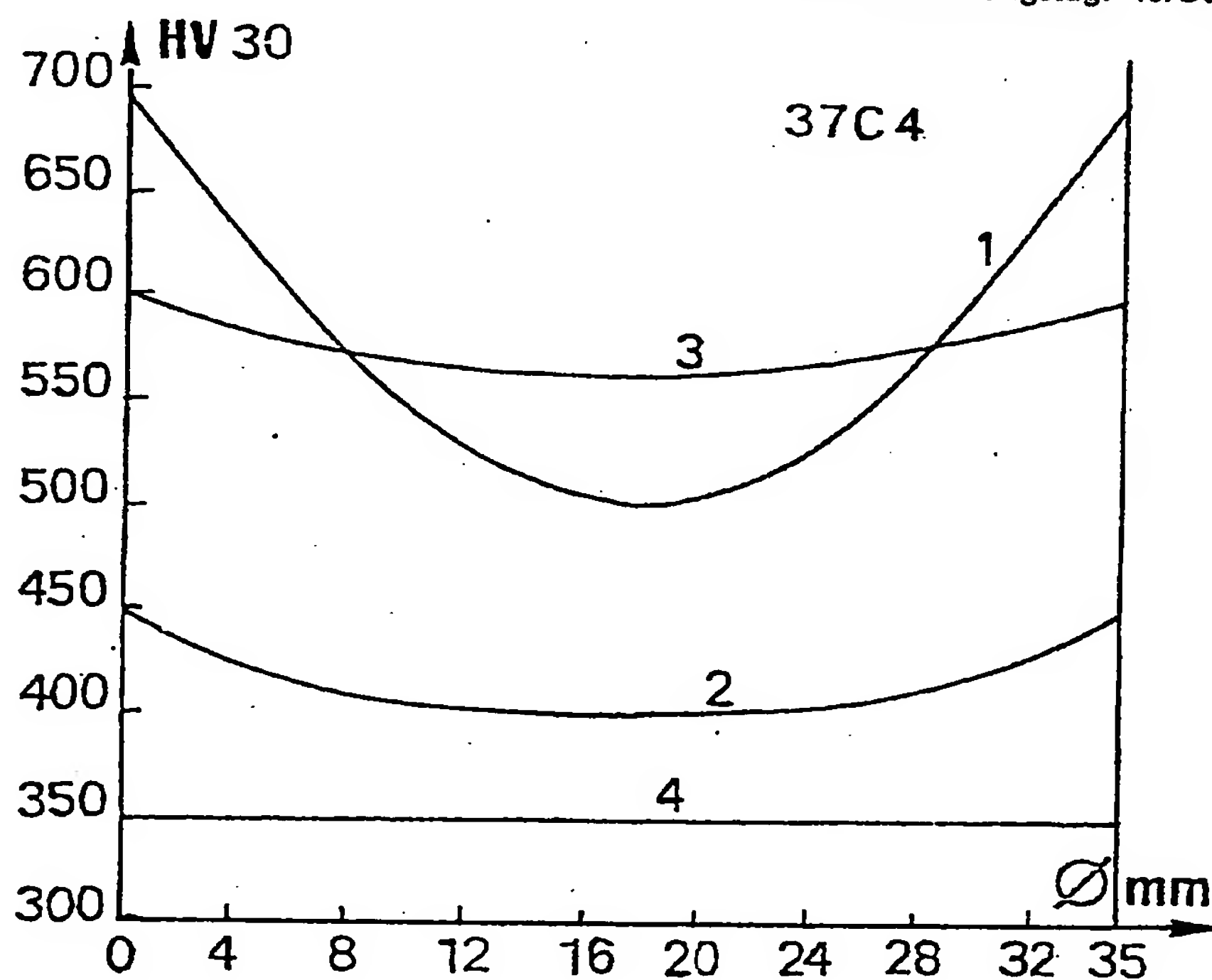


FIG. 1

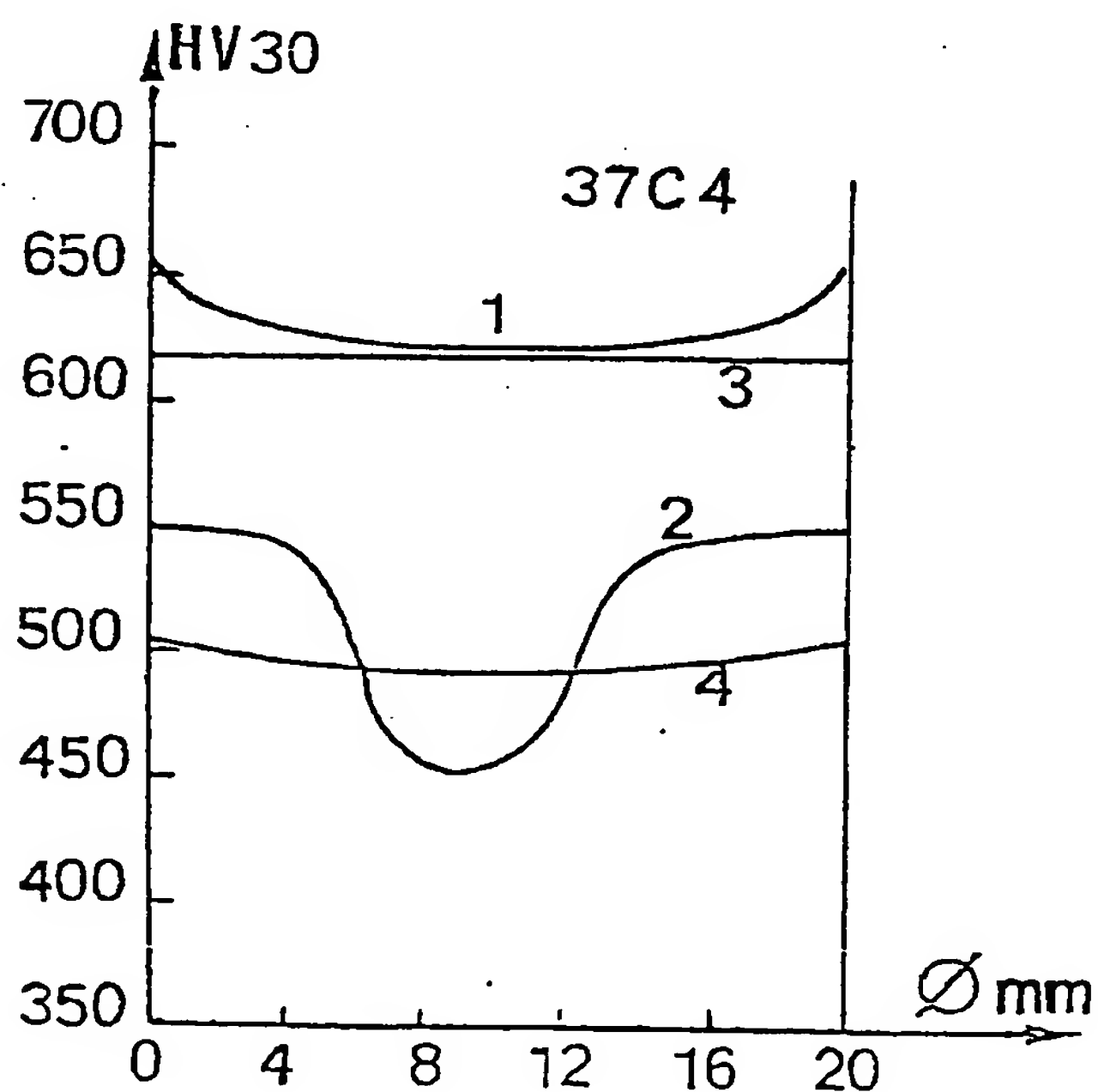


FIG. 2

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Abschrecken von Werkstücken aus Eisenlegierungen, insbesondere Kohlenstoffstählen sowie legierten und schwach legierten Stählen, die vorab auf eine hohe Temperatur über 750°C gebracht sind, durch Einführen der Werkstücke in ein Abschreckmedium aus einer wäßrigen Polyvinylpyrrolidonlösung, der ein Hilfsmittel zugesetzt ist, das an der Oberfläche der Werkstücke im Augenblick ihrer Einführung in das Abschreckmedium eine reversible Polyvinylpyrrolidonausfällung hervorruft, dadurch gekennzeichnet, daß im Abschreckmedium Polyvinylpyrrolidon, dessen mittlere Molekularmasse zwischen 500 000 und 1 000 000 liegt, mit einer Konzentration von 5 bis 50 g je Liter sowie entweder Aceton bzw. Alkohole oder wasserlösliche Natriumsalze oder Ammoniumsalze mit einer Konzentration von 5 bis 150 g je Liter im Wasser gelöst sind, und das Abschreckmedium gerührt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Abschreckmedium 10 bis 35 g Polyvinylpyrrolidon je Liter Wasser gelöst sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Abschreckmedium Natriumchlorid mit einer Konzentration im Bereich von 50 bis 100 g je Liter Wasser gelöst ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Abschreckmedium Dinatriumsulfat mit einer Konzentration im Bereich von 5 bis 50 g, vorzugsweise 5 bis 10 g, je Liter Wasser gelöst ist.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegebenen Art. Es ist bekannt, daß die optimalen mechanischen Eigenschaften der Stähle nur nach einem Erhitzen auf hohe Temperatur mit nachfolgendem Abschrecken erhalten werden. Die Abkühlungsgeschwindigkeit und -bedingungen des Stahls im Lauf des Abschreckens haben einen bestimmenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Wenn diese Bedingungen nicht eingehalten werden, können sich daraus unter anderem Verformungen und sogar Risse der abgeschreckten Werkstücke ergeben.

Das Abschrecken wird allgemein in einem flüssigen oder fluiden Medium vorgenommen. Das flüssige Medium kann je nach der gewünschten Abkühlungsgeschwindigkeit vom wäßrigen, ölförmigen oder schmelzflüssigen (Salzschmelze-)Typ sein.

Wenn ein vorab auf hohe Temperatur, z. B. 850°C, gebrachtes Stahlwerkstück in einer Flüssigkeit bei erheblich niedrigerer Temperatur abgeschreckt wird, erfolgt die Abkühlung in drei wohl unterschiedenen Stufen:

Die erste Stufe entspricht dem Temperaturbereich von 850°C bis etwa 500°C unter Erwärmung des Abschreckmediums in der Nähe der Werkstückoberfläche derart, daß das Werkstück von einer Dampfhülle umgeben wird, die es von der Flüssigkeit isoliert und die Abkühlung verlangsamt, im folgenden als "Erwärmungsbereich" bezeichnet.

Die zweite Stufe entspricht angenähert dem Temperaturbereich von etwa 500°C bis etwa 350°C im Fall einer Ölabschreckung und dem Keimbildungssieden, d. h. dem Auftreten von Dampfblasen an einer großen Zahl von Punkten des Werkstücks.

Schließlich entspricht die dritte Stufe einer Abkühlung durch Leitung und Konvektion dank des direkten Kontakts mit der Abschreckflüssigkeit. Diese Stufe kann im Fall eines Öls bei 350°C oder im Fall eines wäßrigen Mediums etwa bei 100°C beginnen.

Aus verschiedenen Gründen versuchte man seit vielen Jahren, wäßrige Abschreckmedien einzusetzen, die nicht mit den Nachteilen der Abschrecköle behaftet wären und für die abgeschreckten Werkstücke mechanische Eigenschaften sichern würden, die praktisch den durch Abschrecken mit Öl erhaltenen gleich sind. Die Erhöhung des Preises der Ölprodukte hat diese Forschungsanstrengungen noch verstärkt.

Aus der US-PS 39 02 929 ist ein Verfahren der eingangs vorausgesetzten Art bekannt, wonach im Abschreckmedium Polyvinylpyrrolidon (PVP), dessen mittlere Molekularmasse zwischen 5000 und 400 000 liegt, in einer Konzentration von 1 bis 13 Gew.-%, 0,005 bis 5 Gew.-% eines Antikorrosionsmittels der Gruppe Borax und Natriumnitrit und 0,001 bis 3 Gew.-% eines bakteriziden Materials gelöst sind.

Andererseits ist es aus Ruhfus, "Wärmebehandlung der Eisenwerkstoffe", 1958, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, Seite 141 bekannt, ein wäßriges Abschreckhärtebad und/oder das zu härtende Werkstück beim Abschreckvorgang zu bewegen.

Jedoch scheint es nicht daß die nach dem Stand der Technik angegebenen Zusammensetzungen in der industriellen Praxis zu Ergebnissen geführt haben, die denen bei der Abschreckung in Öl erreichten gleich oder mit diesen wenigstens vergleichbar sind.

Man trifft nämlich in den wäßrigen Medien auf drei Hauptschwierigkeiten:

Die Instabilität und die Nichtreproduzierbarkeit des "Erwärmungsbereichs und des Übergangs zum Keimbildungs-Sieden,

die Lage des Überganges zwischen dem Keimbildungs-Siedebereich und dem Konvektionsbereich bei etwa 100°C (Sieden des Wassers),

die relativ niedrige Konvektionsgeschwindigkeit unterhalb von 100°C.

Das ideale wäßrige Abschreckmedium für die Eisenlegierungen müßte es ermöglichen, den "Erwärmungsbereich" zu stabilisieren — und ihn evtl. völlig zu unterdrücken — und den  $\Theta_2$  genannten Übergangspunkt zwischen dem Keimbildungs-Siedebereich und dem Konvektionsbereich auf etwa 330 bis 350°C zu bringen, wobei die Temperatur von 350°C im Mittel dem  $M_s$  genannten Punkt entspricht, der den Beginn der Martensitumwandlung anzeigt. Was den  $\Theta_1$  genannten Punkt betrifft, der der Übergangstemperatur zwischen dem

"Erwärmungsbereich" — wenn er existiert — und dem Keimbildungs-Siedebereich entspricht, so kann er je nach dem betrachteten Öltyp zwischen 450 und 700°C liegen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs vorausgesetzten Art zu entwickeln, das es ermöglicht, den "Erwärmungsbereich" zu unterdrücken und die Temperatur  $\Theta_2$  bis auf 350°C anzuheben und so eine im Rand- und Kernbereich der Werkstücke fast gleiche Härte zu erzielen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die die Ausfällung des PVP hervorruhenden Hilfsmittel wurden in theoretischer Hinsicht, insbesondere in den Aufsätzen von B. Jirgensons "Solubility and fractionation of PVP", "Journal of Polymers Science", 1952, 8 N° 5, Seiten 519—527 und J. Elissaf S. Ericksson and F. R. Eirich, "Journal of Polymers Science", 1960, 17, Seiten 193—202 ("interaction of PVP with cosolutes") untersucht. Diese Hilfsmittel zur reversiblen Ausfällung können entweder wasserlösliche organische Lösungsmittel, wie Aceton oder Alkohole, oder Mineralsalze und insbesondere Natriumsalze wie Chlorid, Sulfat, Perchlorat, Thiocyanat, Borax, Diphosphat, Hydroxid, oder Ammoniumsalze, wie z. B. das Sulfat, sein. Unter diesen Hilfsmitteln haben sich das Natriumchlorid und das Dinatriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) als besonders geeignet zur Verwirklichung der Erfindung bei einer Konzentration von 50 bis 150 g/l im Fall des NaCl und bei einer Konzentration 5 bis 50 und vorzugsweise von 5 bis 10 g/l Wasser im Fall von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erwiesen. Das Rühren, das zum Erhalten der optimalen Eigenschaften des Abschreckmediums erforderlich ist, kann durch eine Umlaufeinrichtung mit z. B. Entnahme und Wiedereinführung der Flüssigkeit an zwei gegenüberliegenden Punkten des Behälters bewirkt werden. Stärkere Rührwirkungen — z. B. durch Einführen des Abschreckfluids unter einem Druck von einigen bar — sind ebenfalls geeignet.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Man schreckte Stahlproben von 20 und 35 mm Durchmesser und von 60 bzw. 105 mm Höhe (die vorab während 20 Minuten auf 850°C erhitzt waren) in einem 15 l wäßriges Abschreckmedium enthaltenden, erfindungsgemäß durch Umlauf gerührten Medium ab.

Die Versuche wurden mit Stählen der folgenden chemischen Zusammensetzung durchgeführt:

Bezeichnung	C %	Cr %	Mo %
35 CD4	0,37	0,99	0,17
37 C4	0,37	1,0	—
42 CD4	0,40	1,04	0,185

Das Abschreckmedium wurde mit PVP einer mittleren Molekularmasse von etwa 700 000 hergestellt.

Man variierte die Konzentration an PVP zwischen 5 und 50 g/l, die Konzentration an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zwischen 5 und 30 g/l und die Konzentration an NaCl zwischen 50 und 150 g/l.

Für jeden Versuch erfaßte man mittels eines in der Probe angeordneten Thermoelements die Temperaturänderung als Funktion der Zeit und stellte die Temperatur der Punkte  $\Theta_1$  des Übergangs zwischen dem "Erwärmungsbereich" und dem Keimbildungs-Sieden sowie  $\Theta_2$  des Übergangs zwischen dem Keimbildungs-Sieden und der Konvektion fest. Wenn  $\Theta_1$  850°C ist, zeigt dies, daß es keinen "Erwärmungsbereich" gibt.

Die Tabellen 1 und 2 geben die Ergebnisse dieser Versuche wieder, wobei die Tabelle 1 zum Vergleich ist, während sich die Tabelle 2 auf die Erfindung bezieht.

Die Fig. 1 bis 5 zeigen die Ergebnisse von Vickers-Härte ( $\text{HV}_{30}$ )-Messungen am Querschnitt der Proben, die ohne Erhitzen auf halber Höhe gemäß einer zu ihrer Achse senkrechten Ebene durchgeschnitten waren.

Fig. 1 bezieht sich auf einen Stahl 37C4 von 35 mm Durchmesser.

Fig. 2 bezieht sich auf einen Stahl 37C4 von 20 mm Durchmesser.

Fig. 3 bezieht sich auf einen Stahl 42CD4 von 40 mm Durchmesser.

Fig. 4 bezieht sich auf einen Stahl 35CD4 von 20 mm Durchmesser.

Fig. 5 bezieht sich auf einen Stahl 35CD4 von 35 mm Durchmesser.

# PS 33 45 253

Tabelle 1 — Vergleichsversuche

Abschreckmedium und -bedingungen	$\theta_1, ^\circ\text{C}$	$\theta_2, ^\circ\text{C}$
Wasser zwischen 20 und 80°C	unbestimmt	100°C
Herkömmliches Abschrecköl bei 50°C, nicht gerührt	480	480
Hochleistungsabschrecköl bei 50°C, nicht gerührt	655	350
Zusätze zum Wasserabschrecken, derzeit im Handel, bei 20°C	unbestimmt	100 bis 200°C
PVP + Wasser bei 20°C, ohne Rühren		
5 g/l	325	100
10 g/l	325	125
15 g/l	300	125
20 g/l	310	140
35 g/l	300	140
50 g/l	300	140
PVP + Wasser bei 20°C, Rühren durch Umlauf		
5 g/l	625	100
10 g/l	600	130
15 g/l	340	125
20 g/l	340	160
35 g/l	320	160
50 g/l	320	160

Tabelle 2 — Anwendung der Erfindung

Abschreckmedium und -bedingungen	$\theta_1, ^\circ\text{C}$	$\theta_2, ^\circ\text{C}$
PVP + H <sub>2</sub> O, 15 g/l, Rühren durch Umlauf, 20°C		
NaCl in g/l		
50	850	355
100	850	350
150	850	130
PVP + H <sub>2</sub> O, 15 g/l, Rühren durch Umlauf, 20°C		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l		
5	850	330
10	850	330
20	850	325
30	850	325
Konzentration an Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konstant gleich 5 g/l, Rühren durch Umlauf, 20°C		
Gehalt an PVP, g/l		
15	850	330
20	850	340
30	850	350
35	850	380
Konzentration an Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konstant gleich 10 g/l, Rühren durch Umlauf, 20°C		
Gehalt an PVP, g/l		
35	850	350
40	850	300
50	725	300



## PS 33 45 253

Man stellt fest, daß das Abschreckmedium gemäß der Erfindung thermische Ergebnisse liefert, die denen der besten gegenwärtig bekannten Öle äquivalent sind, und insbesondere den "Erwärmungsbereich" unterdrückt (was mit Ölen nicht der Fall ist) und den Punkt  $\Theta_2$  bis  $350^\circ\text{C}$  (und im besten Fall sogar noch etwas höher) anhebt.

Die optimalen Konzentrationen liegen bei etwa 15 g/l für das PVP, 50 bis 100 g/l für das NaCl und bei 5 bis 10 g/l für das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Die mechanischen Versuche, deren Ergebnisse in den Fig. 1 bis 5 dargestellt sind, wurden mit einem Abschreckmedium bei  $20^\circ\text{C}$  erhalten, das durch Umlauf gerührt wurde und aus folgenden Stoffen bestand:

Aus reinem Wasser bei  $20^\circ\text{C}$  (Kurve Nr. 1).

Aus Öl bei  $50^\circ\text{C}$  (Kurve Nr. 2).

Zum Vergleich aus zwei wäßrigen Medien gemäß der Erfindung mit:

12,5 g/l PVP + 5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  (Kurve Nr. 3),

35 g/l PVP + 5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  (Kurve Nr. 4).

Es scheint klar, daß:

- 1) Wasser und Öl über den Probenquerschnitt sog. "U"-Härteprofile ergeben, da sie ein Absinken im Kern aufgrund eines schlechten Durchlasses des Wärmeflusses zwischen dem Kern der Probe und dem Abschreckmedium zeigen, und
- 2) das Abschreckmedium gemäß der Erfindung praktisch flache Härteprofile, d. h. eine im Rand- und Kernbereich der Werkstücke fast gleiche Härte, und somit Ergebnisse bringt, die kein gegenwärtig bekanntes wäßriges Abschreckmedium zu liefern oder auch nur annäherungsweise zu erreichen vermag.

Außerdem ist es wichtig darauf hinzuweisen, daß dieses flache Profil ohne irgendeine Änderung der Gesamthärte erhalten wird, die je nach den Fällen derjenigen gleichwertig bleibt, die das reine Wasser (PVP-Gehalt 12,5 g/l) oder Öl (PVP-Gehalt 35 g/l) ergibt.

Schließlich zeigen die Abschreckmedien gemäß der Erfindung die gleichen Vorteile wie alle bereits bekannten wäßrigen Medien auf Basis von wasserlöslichen Polymeren:

Abwesenheit von Geruch, Feuergefahren, Giftigkeit;  
Leichtigkeit der Reinigung der abgeschreckten Werkstücke;  
Bioabbaubarkeit der Abfallflüssigkeiten.

Sie können schließlich wie die anderen bekannten wäßrigen Abschreckmedien mit verschiedenen antikorrosiven Zusätzen oder Biociden versetzt werden.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

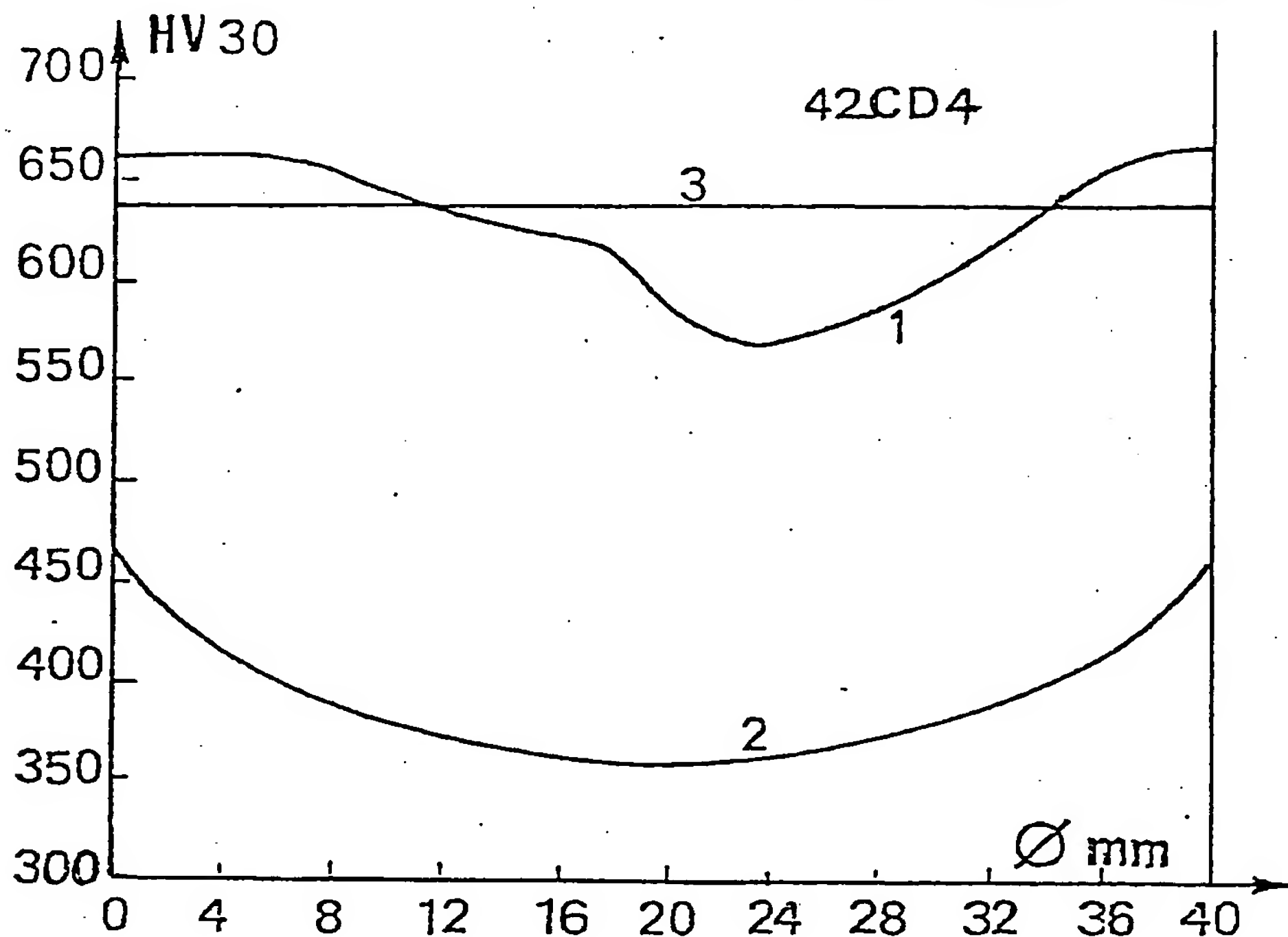


FIG. 3

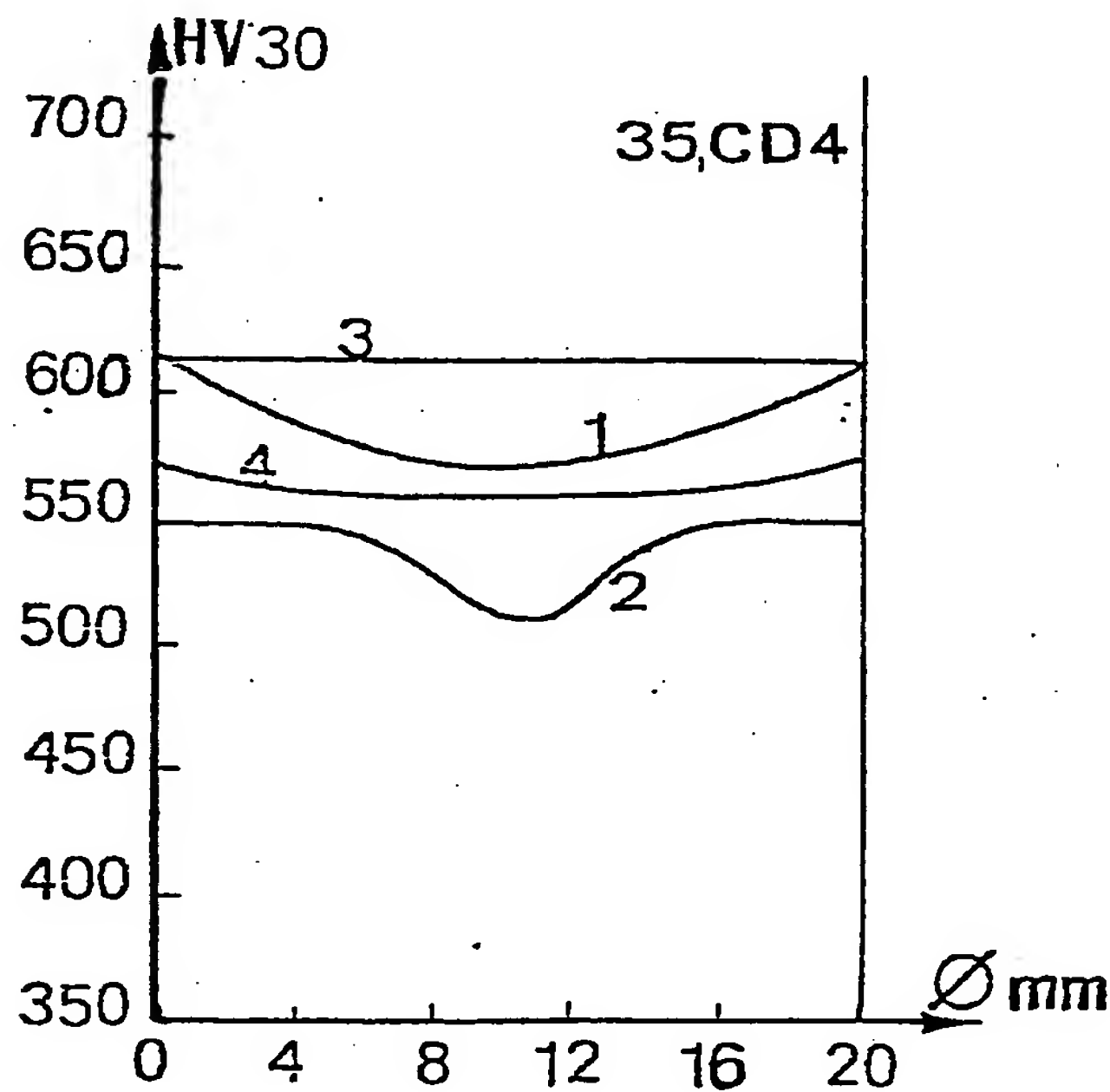


FIG. 4

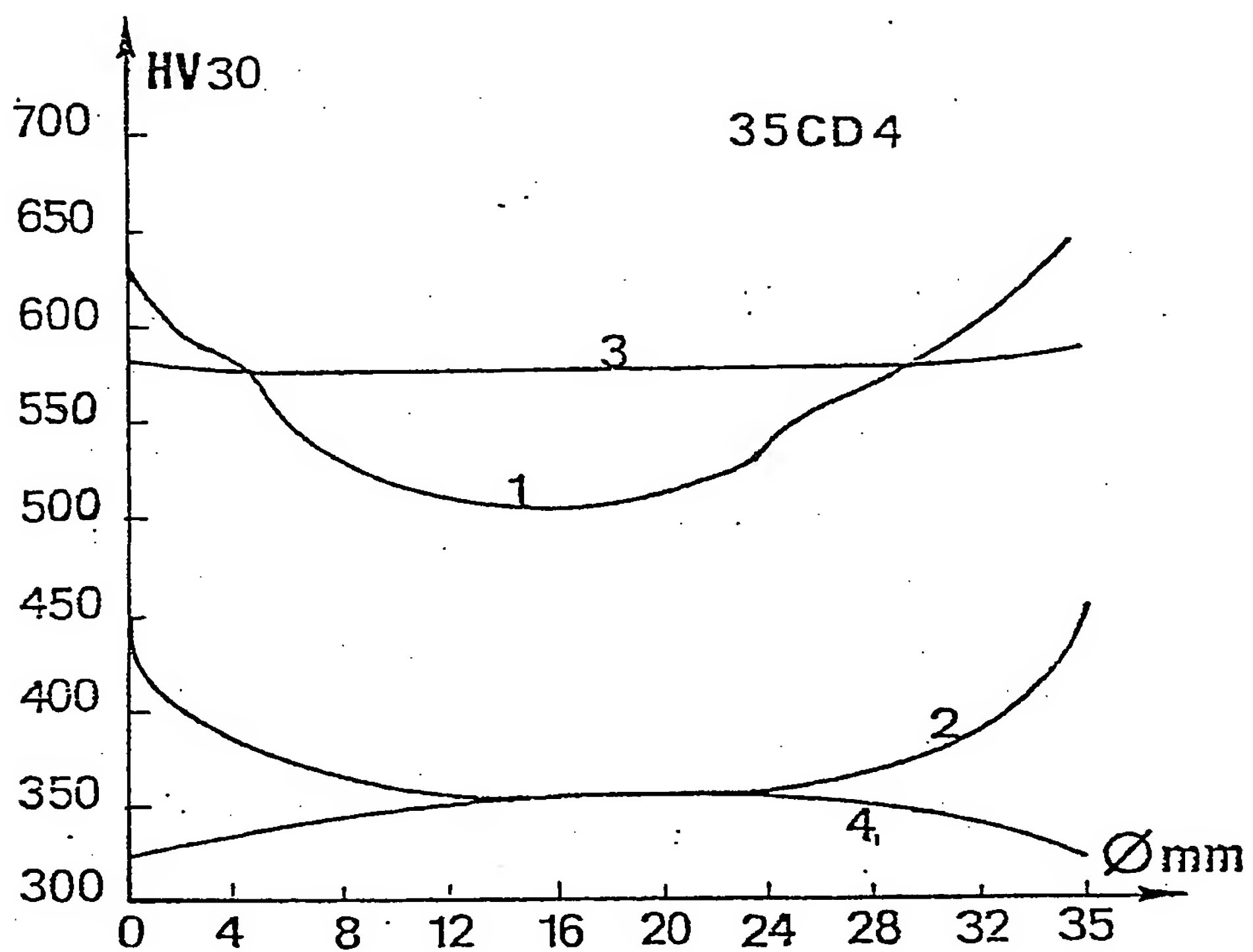


FIG. 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**